Chapitre V :
La liaison chimique

I - Définition :

a - Molécules :

L'assemblage de 2 ou plusieurs atomes est appelé molécule.

$A + B \longrightarrow A-B$

La liaison entre A et B ne pourra se former que si l'énergie du système A-B est plus faible que l'énergie des deux atomes séparés.

b - La liaison covalente :

C'est une liaison qui s'obtient par mise en commun des e⁻ de valence de deux atomes en contact : les 2 e⁻ qui forment la liaison se trouvent à mi-distance de chaque noyau atomique.

H $1s^1$ $A\cdot + B\cdot \rightarrow A \div B$

F $1s^2 2s^2 2p^5$ $H\cdot + F\cdot \rightarrow H \div F$

c - Liaison ionique :

Lorsque la différence d'électronégativité entre les atomes A et B est très importante les e⁻ se trouvent attirés par l'atome le plus électronégative et la liaison est dite de type ionique.

La différence d'électronégativité entre A et B doit être supérieur a 1,6 sur l'échelle de Paulling.

Exemple :

ΠX , $\Pi = Na$

Na : $Z = 11$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Cl : $Z = 17$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

$Na \longrightarrow Na^+ + 1e^-$

$Cl + 1$

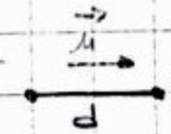
ETUDUP .com

d- Moment dipolaire :

Dans une molécule AB, la densité électronique est plus grande au voisinage de l'atome le plus électronégatif. Cette différence d'électronégativité entraîne une dissymétrie dans la répartition électronique.

La molécule est alors assimilable à un dipôle électrique caractérisé par son moment dipolaire $\vec{\mu}$ défini par :

$$\mu = \delta e . d$$



d : distance séparant les noyau A-B

δe : la valeur absolue de la charge portée par chaque atome.

$e = 1,6 . 10^{-19}$ C et δ fraction de e $0 \leq \delta \leq 1$

unité des moments dipolaires : le debye défini par : $1D = \frac{1}{3} . 10^{-29}$ C.m

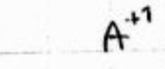
Si la charge portée par B est égale à -1 (elle est égale à +1 pour A) la liaison est dite purement ionique, on a alors :

$$\mu_i = e . d \qquad e = 1,6 . 10^{-19} C$$

une charge e placée à 1Å conduit à un moment dipolaire de 4,8D

Le pourcentage du caractère ionique d'une liaison est défini par :

$$P = \frac{\mu_{exp}}{\mu_i} \times 100$$



Exemple : HCl

$\mu_{exp} = 1,08D$ $\qquad d_{H-Cl} = 1,28Å$

$\mu_i = \delta e . d = 1 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 1,28 . 10^{-10}$

$= 2,05 . 10^{-29}$ C.m.

ETUDUP .com

$\mu_i = 2,05 \times 10^{-29} \times 3 \times 10^{29} = 6,15 D$

$P = \frac{1,08}{6,15} \times 100 = 17.$

Donc la liaison H-Cl possède un caractère ionique de 17% et un caractère covalente de 83%.

$P = \frac{\mu_{exp}}{\mu_i} \times 100 = \frac{\rho_e d}{e.d} \times 100 = \delta.100$

$\Rightarrow \delta = \frac{P}{100} = \frac{17}{100} = 0,17$

$\overset{+0,17}{H} _ \overset{-0,17}{Cl}$

Remarque:

Plus la différence d'électronégativité entre les deux atomes A et B augmente, plus le caractère ionique de la liaison augmente :

Molécule HX	HF	HCl	HBr	HI
$\chi(X) - \chi(H)$	1,9	0,9	0,7	0,4
% du caractère ionique	43	17	11	5

II - Représentation de Lewis :

La théorie de Lewis est fondée sur les trois principes suivants :

* Seuls les e de la couche électronique de valence participant à la formation de la liaison.

Exemple:

C $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

O $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

Na $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$

Lorsqu'un atome s'associe pour donner une molécule, il a tendance à saturer sa couche externe et à prendre la configuration électronique du gaz rare le plus proche ($ns^2 np^6$) c'est la règle de l'Octet.

* Il y'a deux types de liaison covalente :

ETUDUP .com

- liaison covalente normale : chaque atome fournit un e^- par la mise en commun d'1 doublet électronique
- liaison covalente dative : l'un des atomes la donneur B, fournit les $2e^-$ (doublet) de la liaison, l'autre atome A (accepteur) met en jeu une orbitale atomique de valence libre.

$A\square + :B \longrightarrow A \div B$ ou $A-B$

Ce type de liaison est représenté par une flèche dirigée de l'atome donneur vers l'atome accepteur $A \leftarrow B$.

Exemple :

$H^+\square + |\underline{\overline{Cl}}| \longrightarrow H-\underline{\overline{Cl}}|$

1/ Cas des molécules diatomiques :

Exemple :

* H_2 $\quad H(Z=1) \quad 1s^1$

$H\cdot \leftrightarrow \cdot H \longrightarrow H:H$ ou $H-H$ (simple liaison)

* O_2 $\quad O(Z=8) \quad 1s^2\,2s^2\,2p^4$

$:\ddot{O}: \leftrightarrow :\ddot{O}: \longrightarrow :\ddot{O}::\ddot{O}:$ ou $|\overline{O}=\overline{O}|$ (double liaison)

* N_2 $\quad N(Z=7) \quad 1s^2\,2s^2\,2p^3$

$:\dot{N}: \leftrightarrow :\dot{N}: \longrightarrow :N::N:$ ou $|N \equiv N|$ (triple liaison)

* F_2 $\quad F(Z=9) \quad 1s^2\,2s^2\,2p^5$

$:\ddot{\underline{F}}\cdot \leftrightarrow \cdot\underline{\ddot{F}}: \longrightarrow :\ddot{\underline{F}}-\underline{\ddot{F}}:$ ou $|\underline{F}-\underline{F}|$

2/ Cas des molécules polyatomiques :

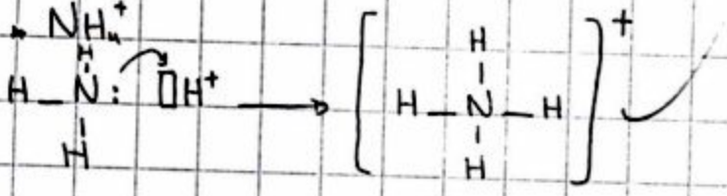
Exemple :

* NH_3 $\quad N(Z=7) \quad 1s^2\,2s^2\,2p^3$ $\quad H(Z=1) \quad 1s^1$

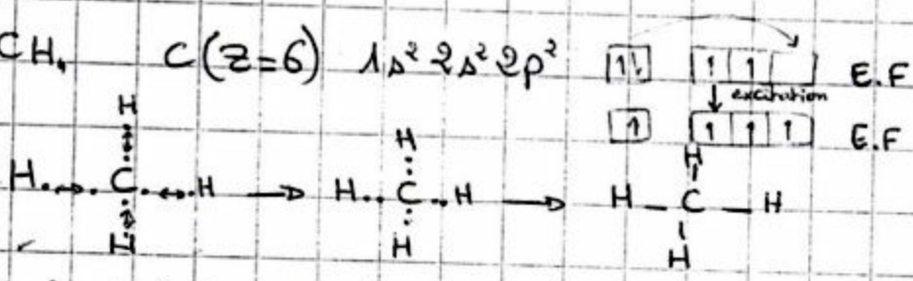
$H-\underset{\underset{H}{|}}{\ddot{N}}-H \longrightarrow H-\underset{\underset{H}{:}}{\ddot{N}}-H$ ou $H-\underset{\underset{H}{|}}{\overline{N}}-H$

ETUDUP.com

- NH_4^+



- CH_4 $C(Z=6)$ $1s^2 2s^2 2p^2$



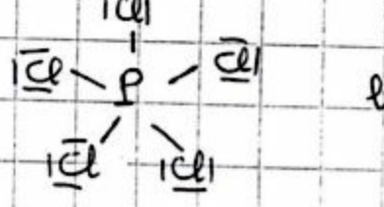
Il faut tenir compte des états excités.

- PCl_5

$P(Z=15)$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

↓ excitation

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 4s^1$



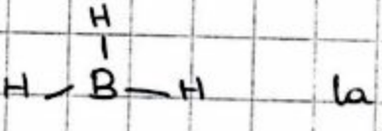
la règle de l'octet n'est pas vérifiée

10 e^- autour $P > 8$

- BH_3 $B(Z=5)$ $1s^2 2s^2 2p^1$

↓ excitation

$1s^2 2s^1 2p^2$



la règle de l'octet n'est pas vérifiée B est entouré de 6 e^- < 8

Le diagramme de Lewis permet d'expliquer la formation d'une simple, double ou triple liaison mais il ne peut pas nous renseigner sur le type de liaison ni sur la géométrie de la molécule.

D'où la nécessité de la conception d'un nouveau modèle basé sur la théorie des orbitales moléculaires.

ETUDUP .com

III - Théorie des orbitales moléculaires :

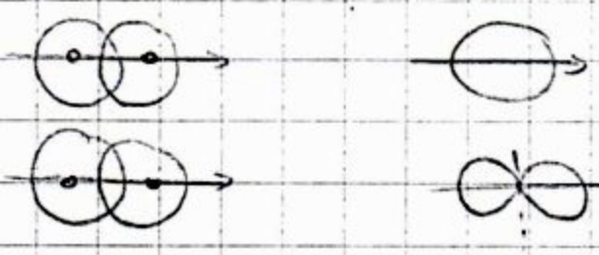
Combinaison des orbitales atomiques (CO A)

Dans la théorie quantique, chaque e^- de l'atome est décrit par une orbitale atomique Ψ. Dans la molécule, chaque e^- sera décrit par une fonction d'onde Φ appelé orbitale moléculaire.

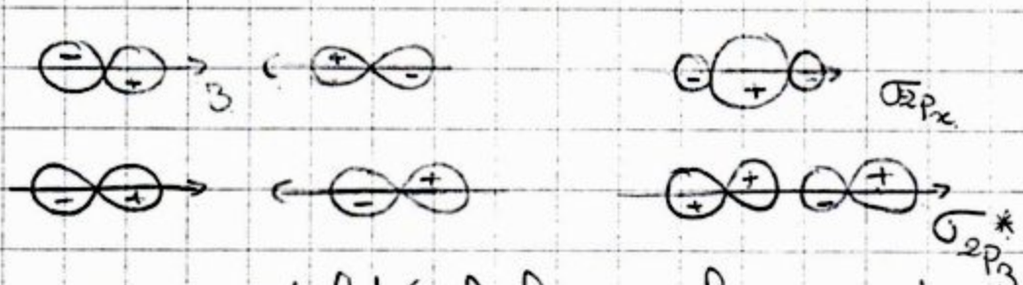
Les axes de symétrie des O.A doivent être soit colinéaires soit parallèles. Il y a deux types de recouvrement

Recouvrement frontal, - ou (axiale) Lorsque les axes de symetrie sont colineaires la liaison est dit de type σ

$2s - 2s$

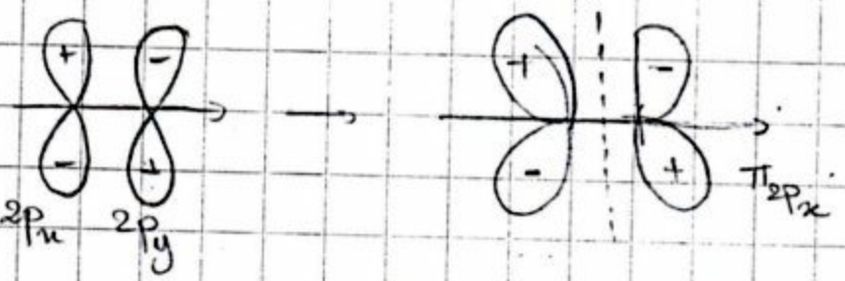


$2p_3 - 2p_3$



- Un recouvrement latéral lorsque les axes de symetrie sont parallèle. La liaison est dit du type Π

ETUDUP .com



Pour les O.A $2p_y$ on retrouve la même chose c.à.d deux OM

$$\pi_{2p_y} \text{ et } \pi^*_{2p_y}$$

Il existe donc deux types d'O.M

- O.M liante responsable de la liaison ayant une energie plus faible que celle des OA
- O.M antiliante qui a tendance à déstabiliser la liaison chimique :

1. Molécules diatomique

Dans la méthode L'CAO, L'OM Φ sera définie comme combinaison linéaire des OA Ψ.

Dans le cas d'1 molecule AB :

$$\Phi = C_1 \Psi_A + C_2 \Psi_B$$

C_1 et C_2 sont des coefficients réels La probabilité de presence est

$$dP = |\Phi(x,y,z,t)|^2 dV$$

la fct d'onde Φ doit-être normée :

$$P = \int_{\text{espace}} |\Phi|^2 dV = 1$$

* La combinaison de N OA conduit à la formation de N OM
* 2 OA ne peuvent se combiner que si

ETUDUP .com

- Leurs energies sont voisines
- Elles ont la même symetrie par apport à l'axe de recouvrement

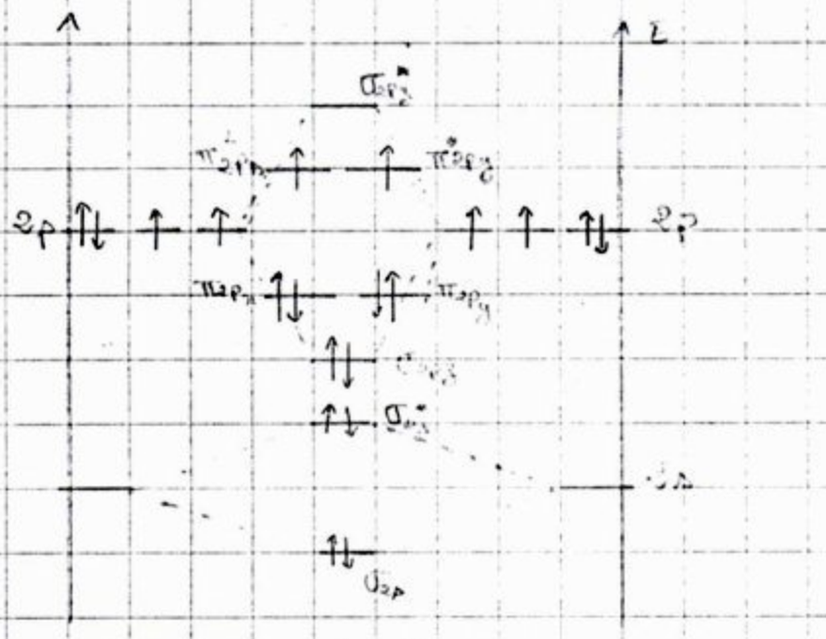
Diagrammes énergétiques :

Deux cas de figure peuvent se présenter :

1ère cas :

La différence d'énergie entre le niveau de l'OA 2s et celui des OA 2p est élevée. Dans ce cas, il n'y a d'interaction sp, donc l'O.M σ_{2p_z} est plus stable que les O.M π_{2p_x} et π_{2p_y}, c'est le cas des molécules A_2 dont $Z(A) > 7$.

exemple : O_2 $\quad O(Z=8)$ $\quad 1s^2 2s^2 2p^4$



conf. elect. externe de O_2 :

$(\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x}, \pi_{2p_y})^4 (\pi^*_{2p_x})^1 (\pi^*_{2p_y})^1$

On définit l'ordre de liaison par :

$N = \frac{1}{2}(n - n^*)$

n = nombre d'e⁻ dans les OM liantes.

n^* = " " " " antiliantes.

$N = \frac{1}{2}(8-4) = \frac{4}{2} = 2$

$\langle O = {}^{\pi}_{\sigma} O \rangle$

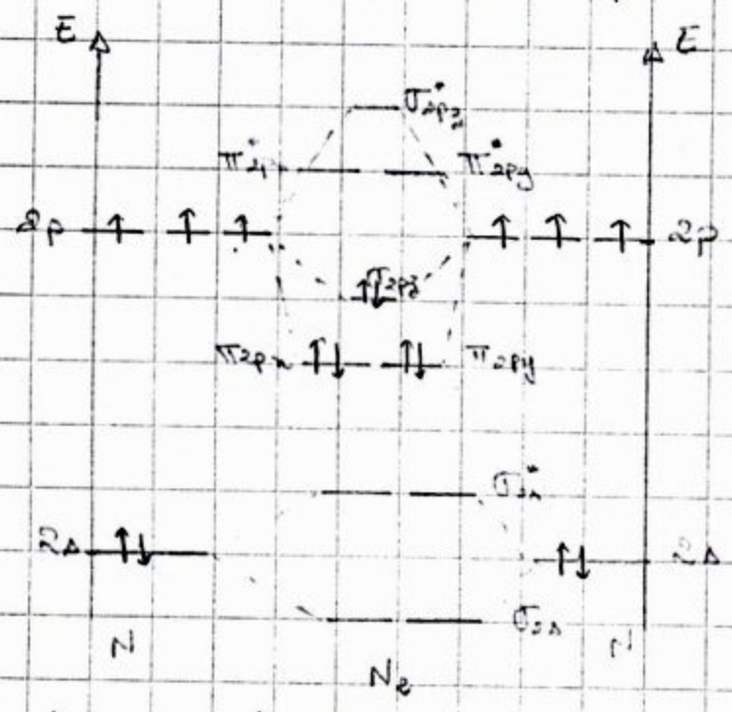
ETUDUP .com

La molécule O_2 est une molécule paramagnétique car elle possède 2 e^- célibataires.

2e cas :

La différence d'énergie entre le niveau de l'O.A 2s et celui des O.A 2p est faible. Dans ce cas, il y a interaction s-p et les OM π_{2px} et π_{2py} deviennent plus stables que σ_{2pz} c'est le cas des molécules A_2 tel que $Z(A) < 7$.

Exemple : N_2 $\quad N(Z=7)$ $\quad 1s^2 2s^2 2p^3$



conf elec externe de N_2 :

$(\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\pi_{2px}, \pi_{2py})^4 (\pi_{2pz})^2$

ordre de liaison :

$N = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(8-2) = 3 \qquad N \equiv N$

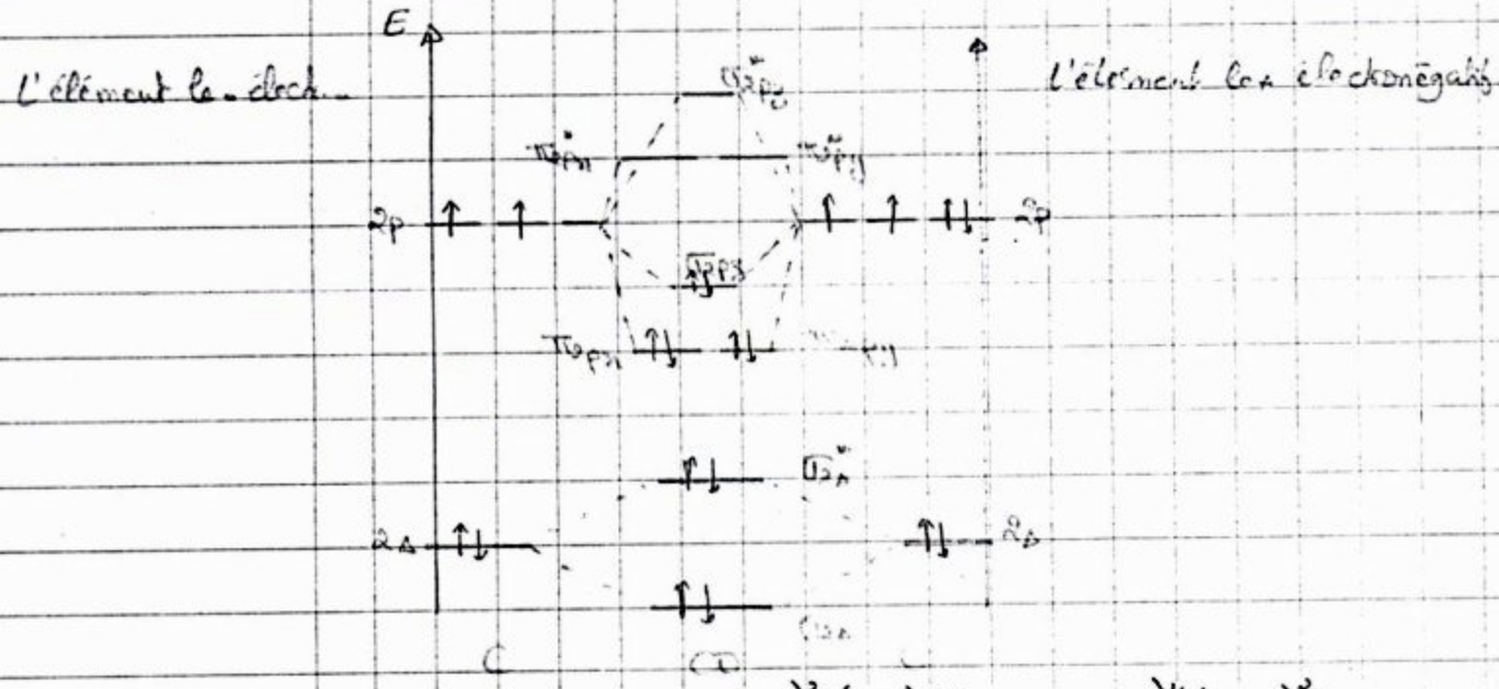
N_2 ne possède aucun e^- célibataire donc N_2 est diamagnétique.

3e cas :

Pour les molécules du type AB qui ne sont pas symétriques suite à la différence d'énergie entre les O.A de A et celles de B et à la différence d'électronégativité entre A et B (liaison polaire), l'interaction s-p est toujours présente.

ETUDUP .com

Exemple: CO (monoxyde de carbone)



conf elect. de CO : $(\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\pi_{2p_x}, \pi_{2p_y})^4 (\sigma_{2p_z})^2$

$N = \frac{1}{e}(8-2) = 3$

$C \equiv O$

La molécule CO est diamagnétique (pas d'e^- célibataires)

Remarque :

Plus l'ordre est grand plus la liaison est forte, son énergie est grande et sa longueur est faible.

$N \equiv N \quad N = 3$
$O = O \quad N = 2$
$F - F \quad N = 1$

$\Rightarrow E(N_2) > E(O_2) > E(F_2)$

$\Rightarrow \ell(N_2) < \ell(O_2) < \ell(F_2)$

2/ Molécules polyatomiques :

a- L'hybridation :

La théorie d'hybridation permet d'expliquer la géométrie de certaines molécules. Elle donne aussi la valeur des angles que font entre elles, les directions de liaison dans une molécule polyatomique.

Dans cette théorie, on remplace les OA par des OA hybrides résultant des combinaisons linéaires des OA pur...

ETUDUP .com

Soit un élément de la deuxième période du tableau périodique, dont les OA de valence sont : 2s, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$.
Les quatres OA hybrides seront donc :

$h_1 = a_1 s + b_1 p_x + c_1 p_y + d_1 p_z$

$h_2 = a_2 s + b_2 p_x + c_2 p_y + d_2 p_z$

$h_3 = a_3 s + b_3 p_x + c_3 p_y + d_3 p_z$

$h_4 = a_4 s + b_4 p_x + c_4 p_y + d_4 p_z$

h_1, h_2, h_3, h_4 : OA hybrides équivalentes.
a_i, b_i, c_i, d_i : les coefficients des combinaisons linéaires.

- Hybridation sp : diagonale ou linéaire

L'hybridation diagonale sp consiste à combiner linéairement une OA s et une OA p pour obtenir deux orbitales hybrides sp équivalents et orientés à 180° l'une de l'autre.

$h_1 = a_1 s + b_1 p_x$

$h_2 = a_2 s + b_2 p_x$

Exemple : $B_e Cl_2$

Be $1s^2 2s^2$

Pour expliquer la divalence de l'atome Be, il faut passer par un état excité de l'atome.

Be : $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^0 2p_z^0$

La molécule est linéaire. Les deux liaisons Be-Cl sont identiques et font un angle de 180° entre elles.

Cl — Be — Cl

- Hybridation sp^2 = trigonale.

L'hybridation trigonale sp^2 consiste à combiner linéairement une OA s et 2 OA p pour obtenir 3 OH sp^2 équivalentes, coplinéaires et orientés à 120° l'une de l'autre.

$h_1 = a_1 s + b_1 p_x + c_1 p_y$

$h_2 = a_2 s + b_2 p_x + c_2 p_y$

$h_3 = a_3 s + b_3 p_x + c_3 p_y$

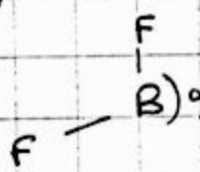
ETUDUP .com

Exemple : BF_3 B : $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$

Pour expliquer la trivalence de l'atome de B, il faut passer par un état excité de l'atome

B : $1s^2\ 2s^1\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$

La molécule est plane, les 3 liaisons B–F sont identiques pour le même plan et font un angle de 120° entre elles.



$\alpha = 120°$

- Hybridation sp^3 : tétragonale

L'hybridation sp^3 consiste à combiner une OAs avec 3 OAp pour obtenir 4 OH sp^3 équivalentes et orientées à 109°28' l'une de l'autre.

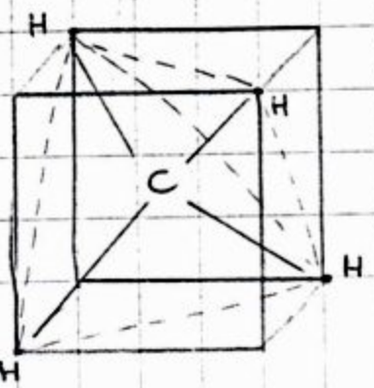
$$h_1 = a_1 s + b_1 p_x + c_1 p_y + d_1 p_z$$
$$h_2 = a_2 s + b_2 p_x + c_2 p_y + d_2 p_z$$
$$h_3 = a_3 s + b_3 p_x + c_3 p_y + d_3 p_z$$
$$h_4 = a_4 s + b_4 p_x + c_4 p_y + d_4 p_z$$

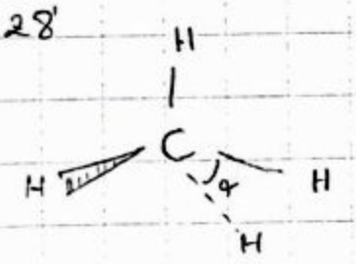
Exemple : CH_4 C ($Z=6$) $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

Pour expliquer la tétravalence de l'atome de C, il faut passer par un état excité de l'atome.

C : $1s^2\ 2s^1\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$

La molécule adopte une structure avec le carbone au centre de polyèdre et les atomes d'hydrogène au sommet. Les quatres liaisons C–H sont identiques et font un angle de 109°28'





$\alpha = 109°28$

$\alpha = 109,4$

$\alpha \simeq 109°28'$

ETUDIUP.com

Remarque: Pour les molécules où le nbr d'atomes liés à l'atome central est supérieur à 4, on introduit les OA d pour former les OA hybrides.

* Hybridation $3s^2d$

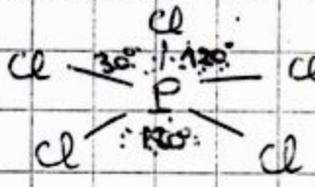
Ce type d'hybridation est utilisé pour expliquer la géométrie des molécules à forme bipyramidale à base triangulaire

Exemple: PCl_5

P (Z=15) $3s^2 3p^3 3d^0$ (E.F)

P (Z=15) $3s^1 3p^3 3d^1$ (E,E)

L'hybridation sp^3d de l'atome de phosphore dans PCl_5 correspond à la combinaison d'un OA 3s, 3OA p et d'un OA d en donnant naissance à cinq OH notés sp^3d.



La molécule PCl_5 renferme 2 types de liaisons

- Trois liaisons P-Cl équatoriales faisant entre elles des angles de 120°.
- Deux liaisons P-Cl situées dans le plan axial faisant entre elles un angle de 180°.

* Hybridation sp^3d^2

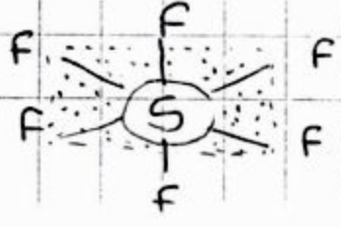
Au moyen de l'hybridation sp^3d^2, on explique la géométrie octaédrique des molécules de formule AX_6.

Exemple: SF_6

S (Z=16) $3s^2 3p^4 3d^0$ (E,f)

S (*) $3s^1 3p^3 3d^0$ (E.E)

Il y a formation de 6 OH obtenues par des combinaisons linéaires d'1 OA 3s, 3OA 3p et 2 OA 3d.



ETUDUP .com

La molécule SF_6 renferme deux types de liaison:
- 4 liaisons dans le plan faisant entre elles des angles de 90°
- 2 liaisons dans l'axe faisant entre elles angle de 180°.

b- Prévision de la géométrie des molécules : Théorie de Gillespie :

Cette théorie est appelée aussi théorie de la répulsion des paires électroniques des couches de valence (V.S.E.P.R) Elle prévoit la géométrie des molécules de type AX_m à partir du nombre de doublets électroniques mis en jeux autour de l'atome central A. m est le nombre d'atomes X autour de A ($2 \leq m \leq 6$)

Pour la théorie V.S.E.P.R la molécule s'écrit sur la formule suivante :

AX_mE_n

A = atome central.
X = atome lié à l'atome central, m leur nombre.
E = paire électronique non liante, n leur nombre.

Cette théorie peut être résumée de la manière suivante:
1/ La distances entre les paires électroniques libres doit être maximale. Ce qui implique une énergie d'interaction minimale, et une molécule stable.
2/ Une paire libre accepte plus d'espace qu'une paire liante.
3/ On a fermeture des angles de liaisons en présence de paires libres ou de liaison multiples (double ou triple).

Exemple :

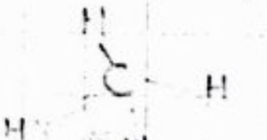
- CH_4

C : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

C forme 4 liaisons avec H $\Rightarrow$ m = 4

ETUDUP.com

Il ne reste plus d'e⁻ ⇒ $m = 0$



$\alpha = 109°28'$

- NH_3

$N = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

N forme trois liaisons avec H ⇒ $m = 3$

Il reste 2e⁻ ⇒ $n = 1$

NH_3 ⇒ AX_3E

$\Sigma = m + n = 3 + 1 = 4$ ⇒ édifice tétraédrique.

$\alpha = 107°$

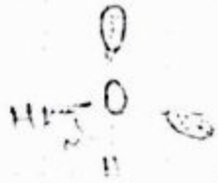
- H_2O

O $(Z = 8)$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

O forme 2 liaisons avec H ⇒ $m = 2$

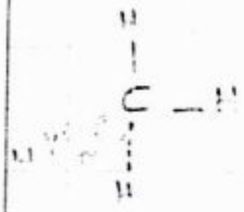
Il reste 4e⁻ qui forment 2 paires libres ⇒ $n = 2$

H_2O ⇒ AX_2E_2



$\alpha = 105°$

- CH_4



$\alpha = 109°28'$

- PH_3 ⇒ AX_4

$\alpha = 102°30'$

- SNF_3

$\alpha = 98°$

ETUDUP .com

4/ La fermeture des angles de liaisons augmente lorsque l'électronégativité des atomes liés augmente.
Exemple :

$\alpha = 107°$ $\alpha = 103,2°$

$X(F) > X(H)$

Ces différentes géométries correspondent tous à des liaisons simples entre l'atome central A et les atomes X. Lorsqu'il existe une liaison multiple, la théorie V.S.E.P.R la considère comme une liaison simple.

Selon le nombre de doublets libres (n) et le nombre d'atomes (m), les formes géométriques possibles qui correspond à la répulsion minimale sont données dans le tableau suivant :

Nombre de doublet $\Sigma = m+n$	Arrangement	type de molécule	Géométrie	Exemple
2	Linéaire	AX_2	Linéaire	$BeCl_2$
3	triangulaire	AX_3	triangulaire	BCl_3
		AX_2E	forme de V	$SnCl_2$
4	tétraédrique	AX_4	Tétraédrique	CH_4
		AX_3E	pyramide à base triang	NH_3
		AX_2E_2	forme de V	H_2O

ETUDUP .com

5	Bipyramide trianguloire	AX_5	Bipyramide à base triangulaire		PCl_5
		AX_4E	Tétraèdre déformé		$TeCl_4$
		AX_3E_2	forme de T		ClF_3
		AX_2E_3	linéaire		ICl_2^-
6	Octaèdre	AX_6	Octaèdre		SF_6
		AX_5E	Pyramide à base carrée		IF_5
		AX_4E_2	carré		ICl_4^-

et encore plus..